

CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP11100433 (A)

Publication date: 1999-04-13

Inventor(s): FUJITA MASAYUKI; KUSAKABE MASATO; NAKAGAWA YOSHIKI +

Applicant(s): KANEGAFUCHI CHEMICAL IND +

Classification:

- international: C08G59/42; C08G59/00; (IPC1-7): C08G59/42

- European:

Application number: JP19980212092 19980728

Priority number(s): JP19980212092 19980728; JP19970201108 19970728

Also published as:

JP3842445 (B2)

Abstract of JP 11100433 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition, improved in hard and brittle properties and weather resistance or the like while retaining the adhesion of an epoxy resin and useful especially as an elastic adhesive by including a specific vinylic monomer having a crosslinkable silyl group and an epoxy resin therein. SOLUTION: This composition is obtained by mixing (A) a vinylic polymer, having at least one crosslinkable silyl group represented by the formula $[\text{Si}(\text{R}<1>)_2\text{-b}(\text{Y})\text{b O}]_m\text{-Si}(\text{R}<2>)_3\text{-a}(\text{Y})\text{a R}<1>$ and $\text{R}<2>$ are each a 1-20C alkyl, a 7-20C aryl or the like; Y is OH or the like; (a) is 0, 1, 2 or 3; (b) is 0, 1 or 2; (m) is an integer of 0-19, with the proviso that $[(a)+mb] \geq 1$ having preferably <1.8 ratio of the weight-average molecular weight to the number-average molecular weight, especially an acrylic or a methacrylic polymer with (B) an epoxy resin, especially a bisphenol A type epoxy resin at a mixing ratio of the components A/B within the range of (100/1) to (1/100) expressed in terms of weight ratio.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-100433

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月13日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 G 59/42

識別記号

F I
C 0 8 G 59/42

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平10-212092

(22) 出願日 平成10年(1998) 7月28日

(31) 優先権主張番号 特願平9-201108

(32) 優先日 平 9 (1997) 7月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

(72) 発明者 藤田 雅幸

兵庫県神戸市兵庫区吉田町 1 - 2 - 80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所内

(72) 発明者 日下部 正人

兵庫県高砂市高砂町宮前町 1 - 8 鐘淵化学工業株式会社高砂工業所内

(72) 発明者 中川 佳樹

兵庫県神戸市兵庫区吉田町 1 - 2 - 80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所内

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 エポキシ樹脂の接着強度を保ちつつ、硬くてもろい性質を改善し、耐候性のレベルを改良し、硬質から軟質に至る幅広い弾性体を与える低粘度の硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 架橋性シリル基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体、(B) エポキシ樹脂、を必須成分とする硬化性組成物を用い、硬化させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】以下の二成分：(I)一般式(1)で示される架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重



〔式中、 R^1 、 R^2 は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ (R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^1 または R^2 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0、1、2、または3を、また、 b は0、1、または2を示す。 m は0～19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。〕

【請求項2】(I)成分のビニル系重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比が1.8未満である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】(I)成分のビニル系重合体が(メタ)アクリル系重合体である請求項1～2のうちいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項4】(I)成分のビニル系重合体の製造法がリビングラジカル重合法であることを特徴とする請求項1～3のうちいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項5】(I)成分のビニル系重合体の製造法が原子移動ラジカル重合法であることを特徴とする請求項1～4のうちいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項6】(I)成分の一般式(1)で示される架橋性シリル基を分子鎖末端に少なくとも1個有する請求項1～5のうちいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項7】(I)成分の一般式(1)で示される架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体が以下の工程：

(1)有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合することによりハロゲンを末端に有するビニル系重合体を製造し、(2)アルケニル基を有するオキシアニオンを反応させてハロゲンを置換することにより、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を製造し、(3)一般式(1)で示す架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を反応させる；により得られる重合体である、請求項1～6のうちいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項8】(I)成分の一般式(1)で示される架橋性シリル基を有するビニル系重合体が以下の工程：

(1)ビニル系モノマーをリビングラジカル重合法により重合することにより、ビニル系重合体を製造し、

合体、(II)エポキシ樹脂、を必須成分とする硬化性組成物。

(2)続いて重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させることにより末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を製造し、末端アルケニル基を一般式1で示す架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を反応させることによりシリル基含有置換基に変換する；により得られる重合体である、請求項1～6のうちいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項9】(II)成分のエポキシ樹脂がビスフェノールA型エポキシ樹脂である、請求項1～8のうちいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項10】請求項1～9のうちいずれか1項に記載の硬化性組成物を用いた弾性接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体により改質された硬化性組成物に関する。さらに詳しくは、エポキシ樹脂にブレンドすることにより、硬化後に種々の基材に対して強固に密着するとともに、弾性的な性質を有し、特に弾性接着剤として有用な硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂系接着剤は、金属、プラスチック、木材、ガラス、セラミック、石材、コンクリートなど広範囲の材料への優れた接着強度や耐久性に対する信頼性から、自動車、車輛、航空機、造船、エレクトロニクス、建築、土木など広範囲な工業分野で用いられている。しかしその硬化物は一般的に弾性率が高くエネルギー吸収能力が低いいため、硬くて脆い欠点がある。このため、線膨張係数の大きく異なる材料の接着や、建築材料のようにヒートサイクルにより繰り返し変位を受けるような部材の接着には問題を残している。

【0003】この問題を解決するために、エポキシ樹脂に架橋性シリル基少なくとも1個有するポリエーテル系重合体をブレンドしたいわゆる変成シリコン系弾性接着剤が広く用いられるようになっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のエポキシ樹脂とポリエーテル系重合体のブレンドによる弾性接着剤は種々の問題点を有している。まず、エポキシ樹脂と架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体は相溶性が悪く、通常ポリエーテル重合体のマトリックス中にエポキシ樹脂が微分散した構造の軟質弾性体は得られるものの、逆にエポキシマトリックス中にポリエーテル重合体が分散した硬質タイプのものを得ることができない。また、ポリエーテル系重合体は主鎖構造に3級水素基を有することから一般的に耐候性、耐熱性が要求され

る分野には使用できないという問題がある。

【0005】これらの点を解決するために、耐候性に優れ、またエポキシ樹脂との相溶性のよい架橋性シリル基含有(メタ)アクリル系重合体を第3成分としてブレンドした、エポキシ-ポリエーテル(メタ)アクリルの3元系が提案されている(特開平2-214759)。しかし、ここで用いられる(メタ)アクリル系重合体はフリーラジカル重合によって合成されているため、分子量分布が広く高粘度であり、エポキシ樹脂との混合物もまた高粘度になってしまうという問題がある。また、架橋性シリル基を高い比率で導入することができないために、ポリエーテル系重合体をブレンドすることによってせっかく得られた弾性的性質が損なわれてしまうという問題もある。



{式中、 R^1 、 R^2 は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ (R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^1 または R^2 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。}

上記 Y で示される加水分解性基としては特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、具体的には、水素、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられ、加水分解性がマイルドで取り扱いやすいという点から、アルコキシ基が特に好ましい。該加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1~3個の範囲で結合することができ、 $a+mb$ 、すなわち、加水分解性基の総和は1~5の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性ケイ素基中に2個以上結合するときは、それらは同一であっても、異なってもよい。架橋性ケイ素化合物を構成するケイ素原子は1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合により連結されたケイ素原子の場合は20個程度までであってもよい。

【0009】一般式(1)の架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の主鎖を構成するモノマーとしては特に制約はなく、各種のものを用いることができる。本発明のビニル系重合体の主鎖の製造に用いられるビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリ

【0006】従って本発明においては、エポキシ樹脂の接着強度を保ちつつ、その硬くて脆い性質を改善するとともに、耐候性のレベルも改良し、さらに、硬質から軟質にいたる幅広い弾性体を与える低粘度な硬化性組成物を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体とエポキシ樹脂を必須成分とする硬化性組成物を用いることにより、上記課題が解決されることを見出し、本発明に到達した。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において使用される(1)成分のビニル系重合体は、下記一般式(1)で示される架橋性シリル基を少なくとも1個有する。

ル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロプロピルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメ

トキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なお上記表現形式で例えば（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸および／あるいはメタクリル酸を表す。

【0010】一般式(1)の架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体で、上記のモノマーの中で（メタ）アクリル酸系モノマーを40重量%以上用いて合成することにより得られた（メタ）アクリル系重合体が、物性面からより好ましい。架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の分子量については特に制限はないが、500～100000の範囲にあるのが好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、取り扱いが困難になる。

【0011】架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の分子量分布、すなわちゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)については特に制限はない。しかし、硬化性組成物とした際の粘度を低く抑えて取扱いを容易にし、なおかつ十分な硬化物物性を得るためには、分子量分布は狭いのが好ましい。分子量分布の値としては1.8未満が好ましく、より好ましくは1.7以下、さらに好ましくは1.6以下、さらに好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.4以下、さらに好ましくは1.3以下である。

【0012】架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、種々の重合法により得ることができ、その方法は特に限定されない。しかし、モノマーの汎用性、制御の容易性の点からラジカル重合法によって、直接架橋性シリル基を導入したり、1段階あるいは数段階の反応で架橋性シリル基に変換できる特定の官能基を有するビニル系重合体を得、この特定の官能基を架橋性シリル基に変換することにより架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体を得る方法がより好まし

い。

【0013】架橋性シリル基を含む特定の官能基を有するビニル系重合体を合成する方法において用いられるラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させるする「一般的なラジカル重合法」と末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。「一般的なラジカル重合法」は、簡便な方法であり本発明でも使用可能である。しかしこの方法では、特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないの、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0014】「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

【0015】「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であり、本発明でも使用可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い重合体(Mw/Mnが1.1～1.5程度)が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

【0016】従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

【0017】「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポリフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ(Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化合物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)などがあげられる。

【0018】「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的に有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ(Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス(Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ(Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁などが挙げられる。

【0019】この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化合物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物(例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。上記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては、周期表第7族、8族、9族、10族、11族元素を中心金属とする錯体を用いることができる。好ましいものとしては、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-

アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$)も、触媒として好適である。

【0020】この重合において用いられるビニル系のモノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。上記重合反応は、無溶剤又は各種の溶剤中で行うことができる。溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、上記重合は、0~200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、室温~150℃の範囲である。

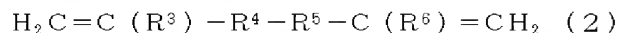
【0021】一般式1で示される架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、以下に例示する方法を利用して得ることが可能であるがこれらに限定されるわけではない。架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法としては、

(A) アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体に架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下に付加させる方法(B) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体に1分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を有する化合物を反応させる方法(C) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、1分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる方法(D) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤を用いる方法(E) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に1分子中に架橋性シリル基と安定なカルバニオンを有する化合物を反応させる方法；などがあげられる。

【0022】(A)の方法で用いるアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は種々の方法で得られ

る。以下に合成方法を例示するが、これらに限定されるわけではない。

(A-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式(2)に挙げられるような



(式中、 R^3 は水素またはメチル基を示し、 R^4 は—C(O)—、または—o—, m—, p—フェニレン基を示し、 R^5 は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでもよい。 R^6 は水素、または炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基または炭素数7~10のアラルキル基を示す)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0023】(A-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンなどのような重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

(A-c) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えばアリルトリブチル錫、アリルトリオクチル錫などの有機錫のようなアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を反応させてハロゲンを置換する方法。

【0024】(A-d) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(3)に挙げられるようなアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

$\text{M}^+\text{C}^-(\text{R}^7)(\text{R}^8)-\text{R}^9-\text{C}(\text{R}^6)=\text{CH}_2 \quad (3)$
(式中、 R^6 は上記に同じ、 R^7 、 R^8 はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基であるか、または一方が前記電子吸引基で他方が水素または炭素数1~10のアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^9 は直接結合、または炭素数1~10の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでもよい。 M^+ はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを示す)
 R^7 、 R^8 の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ および $-\text{CN}$ の構造を有するものが特に好ましい。

【0025】(A-e) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケ

ニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等の、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

【0026】(A-f) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(4)あるいは(5)に示されるようなアルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^6)-\text{R}^{10}-\text{O}^-\text{M}^+ \quad (4)$
(式中、 R^6 、 M^+ は上記に同じ。 R^{10} は炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでもよい)

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^6)-\text{R}^{11}-\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+ \quad (5)$
(式中、 R^6 、 M^+ は上記に同じ。 R^{11} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでもよい)などが挙げられる。

【0027】上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は例として、

(E-a) ラジカル重合において特開平4-132706に示されるような、例えば四塩化炭素、塩化エチレン、四臭化炭素、臭化メチレンのようなハロゲン化物を連鎖移動剤に用いる方法(連鎖移動剤法)。

【0028】(E-b) 前述のような有機ハロゲン化物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法; などが挙げられるがこれらに限定されるわけではない。またアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体から得ることも可能であり、以下に例示する方法が利用できるがこれらに限定されるわけではない。水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に、

(A-g) ナトリウムメトキシドのような塩基を作用させ、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

【0029】(A-h) アリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を反応させる方法。

(A-i) (メタ)アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化物をビリジン等の塩基存在下に反応させる方法。

(A-j) アクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法; 等が挙げられる。

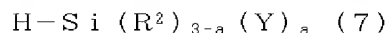
【0030】本発明では(A-a)(A-b)のようなアルケニル基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系

重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から(A-b)の方法がさらに好ましい。反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することによりアルケニル基を導入する場合は、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること(原子移



(式中、 R^1 、 R^2 、 a 、 b 、 m 、 Y は前記に同じ。)

これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式(7)

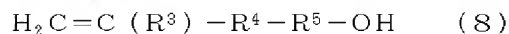


(式中、 R^2 、 Y 、 a は前記に同じ)で示される架橋性基を有する化合物が入手容易な点から好ましい。

【0032】上記の架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物をアルケニル基に付加させる際には、遷移金属触媒が通常用いられる。遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等が挙げられる。

【0033】(B)および(A-g)～(A-j)の方法で用いる水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

(B-a)ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式(8)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 は上記に同じ)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0034】(B-b)リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

(B-c)例えば特開平5-262808に示される水酸基含有ポリスルフィドのような水酸基含有連鎖移動剤を多量に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

動ラジカル重合法)により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から(A-f)の方法がさらに好ましい。

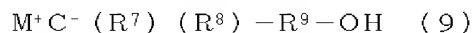
【0031】また、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式(6)で示される化合物が例示される。

(B-d)例えば特開平6-239912、特開平8-283310に示されるような過酸化水素あるいは水酸基含有開始剤を用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-e)例えば特開平6-116312に示されるようなアルコール類を過剰に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-f)例えば特開平4-132706などに示されるような方法で、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

(B-g)反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(9)に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



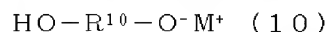
(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 は上記に同じ)

R^7 、 R^8 の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}$

(O)Rおよび $-\text{CN}$ の構造を有するものが特に好ましい。

【0035】(B-h)反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

(B-i)反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(10)あるいは(11)に示されるような水酸基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{10} および M^+ は前記に同じ)



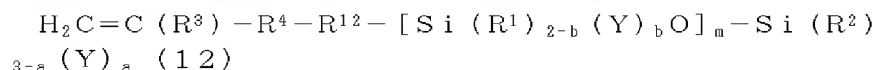
(式中、 R^{11} および M^+ は前記に同じ)

等が挙げられる。

【0036】本発明では(B-a)～(B-e)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から(B-b)の方法がさらに好ましい。反応性の高い

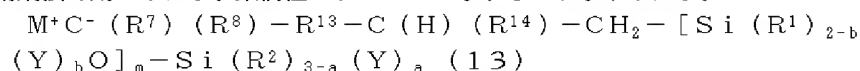
炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること（原子移動ラジカル重合法）により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から（B-i）の方法がさらに好ましい。

【0037】また、一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を有する化合



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 Y 、 a 、 b 、 m は上記に同じ。 R^{12} は、直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。）

一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に特に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。（D）の連鎖移動剤法で用いられる、架橋性シリル



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^7 、 R^8 、 Y 、 a 、 b 、 m は前記に同じ。 R^{13} は直接結合、または炭素数1～10の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい、 R^{14} は水素、または炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～10のアラルキル基を示す。）

R^7 、 R^8 の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}$

$(\text{O})\text{R}$ および $-\text{CN}$ の構造を有するものが特に好ましい。

【0040】また、架橋性シリル基が少なくとも1個分

物としては、例えば γ -イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられ、必要により一般に知られているウレタン化反応の触媒を使用できる。

【0038】（C）の方法で用いる一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物としては、例えばトリメトキシシリルプロピル（メタ）アクリレート、メチルジメトキシシリルプロピル（メタ）アクリレートなどのような、下記一般式（12）で示すものが挙げられる。

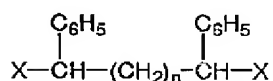
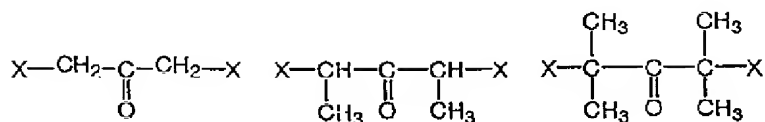
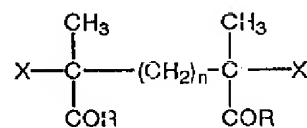
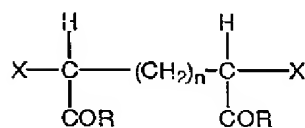
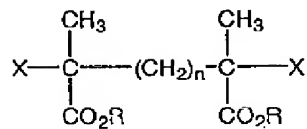
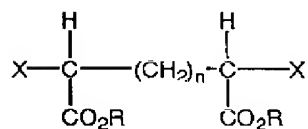
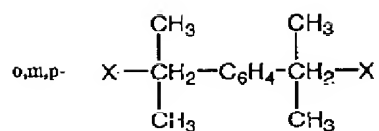
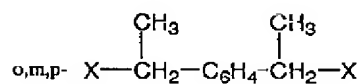
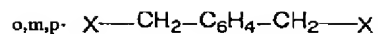
基を有する連鎖移動剤としては例えば特公平3-14068、特公平4-55444に示される、架橋性シリル基を有するメルカプタン、架橋性シリル基を有するヒドロシランなどが挙げられる。

【0039】（E）の方法で用いられる、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体は前述のとおり（E-a）～（E-b）の方法で得ることができる。一分子中に架橋性シリル基と安定化カルバニオンを併せ持つ化合物としては一般式（13）で示すものが挙げられる。

子鎖の末端に有するビニル系重合体を、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒として用いる重合法で得るためには、開始点となる反応性の高い炭素-ハロゲン結合を2個以上有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤として用いるのが好ましい。それらの具体例としては、

【0041】

【化1】

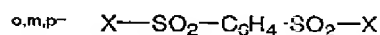
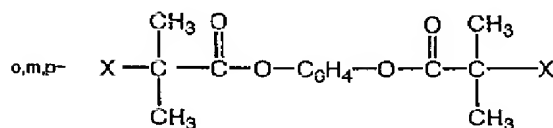
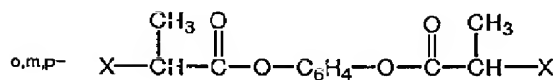
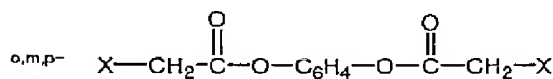
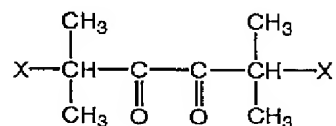
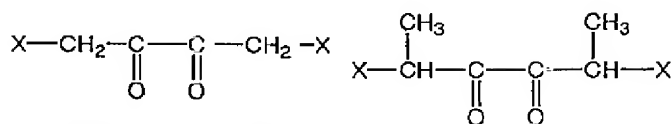
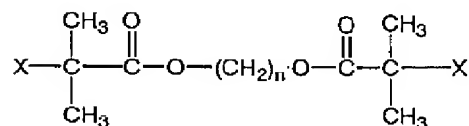
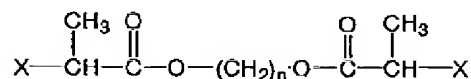
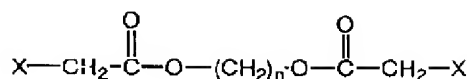


【0042】（式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20アリール基、または炭素数7～20アラルキル基を表す。C₆H₄は、フェニレン基を表す。nは0～20の整数を表す。Xは塩素、臭素、またはヨ

ウ素を表す。）

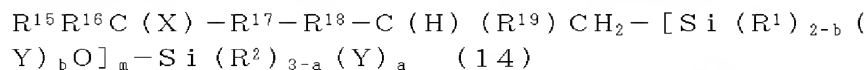
【0043】

【化2】

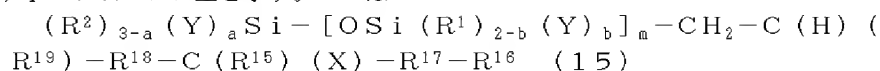


【0044】(式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表す。nは0～20の整数を表す。C₆H₄は、フェニレン基を表す。)等があげられる。架橋性シリル基を少なくとも1個分子鎖の末端に有するビニル系重合体は上記のほかにも、得ることができる。

【0045】架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤として用いれば、片末端に架橋性シリル基を有し、他の末端が一般式2の構造を有するビニル系重合体



(式中、R¹、R²、a、b、m、X、Yは上記に同じ。R¹⁵、R¹⁶は、独立して水素、または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、または他端において相互に連結したもの、R¹⁷は-C(O)O-、-C(O)-、または、o-、m-、p-フェニレン基を示す。R¹⁸は



が得られる。このようにして得られる重合体の停止末端のハロゲンに架橋性シリル基含有置換基に変換すれば、両末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得ることができる。その変換方法としては、既に記載した方法を使用することができる。

【0046】架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば一般式(14)、(15)に示す構造を有するものが例示される。

直接結合、または炭素数1～10の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい、R¹⁹は水素、または炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～10のアラルキル基を示す。)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 a 、 b 、 m 、 X 、 Y は上記に同じ)

架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化合物を開始剤として用いると、片末端が架橋性シリル基、他の末端がハロゲンである重合体を得られるが、この重合体のハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングさせることによって、両末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得ることができる。

【0047】末端ハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物としては特に制限はないが、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオール、およびそれらの塩、アルカリ金属硫化物等が好ましい。アルケニル基を有する有機ハロゲン化合物を開始剤に用いれば、片末端にアルケニル基を有し、他の末端がハロゲンである重合体を得られる。このようにして得られる重合体の末端のハロゲンをアルケニル含有置換基に変換すれば、両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができ、このアルケニル基を上述の方法などで架橋性シリル基に変換すれば、両末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得ることができる。

【0048】ゴム的な性質が要求される本用途においては、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、架橋性シリル基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましく、全て分子鎖末端にあるのがさらに好ましい。従って、架橋性シリル基の少なくとも1個有するビニル系重合体を合成する際に用いる、水酸基、ハロゲンあるいはアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、これらの官能基が分子鎖の末端に存在するものであることが好ましい。

【0049】架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体、中でも(メタ)アクリル系重合体を製造する方法は、例えば特公平3-14068、特公平4-55444、特開平6-211922などに開示されているが、これらの方法は「連鎖移動剤法」を用いているので、これらの架橋性シリル基は比較的高い割合で末端に存在するが、得られる重合体の分子量分布が一般的には2以上と広く、粘度が高くなるという問題がある。従って分子量分布の狭い、粘度の低い、高い割合で末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得るにはリビングラジカル重合法を用いるのが好ましい。

【0050】本発明における(II)成分であるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、テトラブプロモビスフェノールAのグリシジルエーテルなどの難燃型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル型エポキシ樹

脂、m-アミノフェノール型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジルー- α -トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンのような多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などのような不飽和重合体のエポキシ化合物などが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ樹脂が使用される。

【0051】これらのエポキシ樹脂の中でもエポキシ基を一分子中に少なくとも1個有するものが、硬化に際し、反応性が高く硬化物が3次元網目を作りやすいなどの点から好ましい。具体的にはビスフェノールA型エポキシ樹脂類、ノボラック型エポキシ樹脂類がより好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂類が更に好ましい。これらエポキシ樹脂は単独もしくは2種以上を混合して用いることができる。

【0052】また、エポキシ樹脂の各種硬化剤を併用すると一層効果が出る場合もあり、各種硬化剤の併用も本発明に包含される。そのような硬化剤を例示するならば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、BASF社製ラミロンC-260、CIBA社製Araldite HY-964、ロームアンドハース社製メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、m-キシレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の1級アミン、 $(CH_3)_2N(CH_2)_nN(CH_3)_2$ (式中nは1~10の整数)で示される直鎖状ジアミン、 $(CH_3)_2N(CH_2)_nCH_3$ (式中nは0~10の整数)で示される直鎖第3級アミン、テトラメチルグアニジン、 $N\{(CH_2)_nCH_3\}_3$ (式中nは1~10の整数)で示されるアルキル第3級モノアミン、トリエタノールアミン、ピペリジン、N,N'-ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、ピリジン、ピコリン、ジアザビシクロウンデセン、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の第2級または第3級アミン、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の酸無水物、各種ポリアミド樹脂、ジシアンジアミドおよびその誘導体、各種イミダゾール類、N-(β -アミノエチル)- α -アミノプロピルトリメトキシシランなどの一分子中にアミノ基と加水分解性シリル基を有する化合物、アミン化合物とカルボニル化合物との縮合反応により得られるケチミン等が挙げられる。ケ

チミン化合物の具体例としては例えば特開平7-242737号公報などが挙げられる。

【0053】またこの硬化性樹脂組成物に、一般式

(1)で示される架橋性シリル基とエポキシ基の両方に反応可能な基を有する化合物を添加すると強度がより向上するので好ましい。その具体例としては、例えばN-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0054】本発明の硬化性組成物において、(I)成分の架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体と(II)成分のエポキシ樹脂の混合比は、重量比で100/1~1/100の範囲が好ましいが、100/5~5/100の範囲にあることがさらに好ましい。またこの硬化性組成物は線膨張係数の異なる材料の接着や、ヒートサイクルにより繰り返し変位を受けるような部材の接着に用いる弾性接着剤として用いるのがさらに好ましい。

【0055】本発明の架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体を硬化させるにあたっては縮合触媒を使用してもしなくてもよい。縮合触媒としてはテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジメトキシド、ジブチル錫オキシドとカルボン酸エステルあるいはカルボン酸あるいは水酸基含有化合物の反応物、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の有機錫化合物；アルミニウムトリセチルアセトナート、アルミニウムトリセチルアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物；ジルコニウムテトラアセチルアセトナートジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシドなどの有機ジルコニウム化合物；オクチル酸鉛などの有機鉛化合物；、ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1, 3-ジアザビシクロ(5, 4, 6)ウンデセン-7等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸塩；ラウリルアミンとオクチル酸錫の反応物あるいは混合物のようなアミン系化合物と有機錫化合物との反応物および混合物；過剰のポリアミンと多塩基酸から得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物；アミ

ノ基を有するシランカップリング剤、例えば、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等の公知のシラノール触媒1種または2種以上を必要に応じて用いればよい。使用量は架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100重量部に対し、0~10重量部使用するのが好ましい。加水分解性基Yとしてアルコキシ基が使用される場合は、この重合体のみでは硬化速度が遅いので、硬化触媒を使用することが好ましい。

【0056】本発明の硬化性組成物の機械物性を調整する目的で充填材を添加できる。具体的には、フェームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックのような補強性充填材；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華およびシラスバルーンなどのような充填材；石棉、ガラス繊維およびフィラメントのような繊維状充填材が使用できる。これら充填材で強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレイ、クレイおよび活性亜鉛華などから選ばれる充填材を架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100重量部に対して1~200重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスバルーンなどから選ばれる充填材を、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100重量部に対して1~200重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。これら充填材は1種類で使用するでもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

【0057】また物性および粘度の調整のために可塑剤を添加できる。具体的には、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等の非芳香族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；ポリエリレングリコール、ポリプロピレングリコールあるいはこれらの水酸基を変換したポリエーテル類；塩化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル等の炭化水素系油等が挙げられ、これらを単独、または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。可塑剤量は、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100重量部に対し

て0～100重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる接着促進剤は、本発明による重合体自体がガラス、ガラス以外のセラミック類、金属等に対して接着性を有していたり、各種プライマーを使用することにより広範囲の材料に対して接着させることが可能であるので必ずしも必要ではないが、各種被着体に対する安定的な接着性を得るために用いるのが好ましい。

【0058】接着促進剤としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、アルキルフェノール、変性フェノール（たとえば、カシューオイル変性フェノール、トルール変性フェノールなど）などのフェノール系化合物とホルマリン、パラホルムアルデヒドなどのアルデヒド系化合物との反応により得られるレゾール型またはノボラック型のフェノール樹脂；硫黄；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂；テトラブチルチタネートなどのアルキルチタネート類、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中にアミノ基と架橋性シリル基有する化合物； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中にエポキシ基と架橋性シリル基有する化合物； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中にメルカプト基と架橋性シリル基有する化合物； γ -イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中にイソシアナート基と架橋性シリル基有する化合物；上記のような一分子中にアミノ基と架橋性シリル基有する化合物と一分子中にエポキシ基と架橋性シリル基有する化合物あるいは一分子中にイソシアナート基と架橋性シリル基有する化合物の反応物； γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中に(メタ)アクリロキシ基と架橋性シリル基有する化合物と上記のような一分子中にアミノ基と架橋性シリル基有する化合

物の反応物；などが挙げられる。これらは単独で使用しても2種類以上併用しても良い。なかでも物性および接着性の制御が比較的容易な一分子中にアミノ基と架橋性シリル基有する化合物、一分子中にエポキシ基と架橋性シリル基有する化合物、一分子中にメルカプト基と架橋性シリル基有する化合物、一分子中にアミノ基と架橋性シリル基有する化合物と一分子中にエポキシ基と架橋性シリル基有する化合物の反応物、一分子中に(メタ)アクリロキシ基と架橋性シリル基有する化合物と一分子中にアミノ基と架橋性シリル基有する化合物の反応物などのような一分子中に窒素、酸素、硫黄原子のうちの少なくとも一つを有する有機基と架橋性シリル基を有する化合物が好ましい。接着性の高さから、上記の窒素、酸素、硫黄原子のうちの少なくとも一つを有する有機基が、アミノ基、イソシアネート基あるいはこれらが反応することにより生成する基である、一分子中に窒素原子を有する有機基と架橋性シリル基を有する化合物がさらに好ましい。

【0059】上記接着促進剤は、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100重量部に対し、0.01から20重量部使用されるのが好ましい。0.01重量部では接着性の改善効果が現れにくく、20重量部越えると硬化物の物性に悪影響を与える。接着促進剤の添加量は、好ましくは0.1～10重量部、さらに好ましくは0.5～5重量部である。

【0060】硬化性組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、硬度を下げて伸びを出したりして物性を制御するために、物性調整剤を用いることができる。物性調整剤としては例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシランなどのアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシランなどのアルキルイソプロペノキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシランなどの各種シランカップリング剤、シリコンワニス類；ポリシロキサン類等が必要に応じて添加される。架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100重量部に対し、0～20重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。

【0061】硬化性組成物の硬化速度を速めたり、遅らせたりするために硬化性調整剤を、また貯蔵中の増粘を抑えるために貯蔵安定性改良剤を添加することができる。硬化性調整剤あるいは貯蔵安定性改良剤としては、メタノール、エタノールなどのアルコール類；オルト酸メチルナドノオルトエステル類；テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどの架橋性シリル基有する化合物；2-エチルヘキサン酸などのカルボン酸類などが挙げられる。架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100

重量部に対し、0～20重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。

【0062】本発明の硬化性組成物はその他に、トルエン、メチルエチルケトンなどの各種溶剤；各種シランカップリング剤、架橋性シリル基を有するポリシロキサンなどの各種変性剤；ポリアミドワックス、水添ヒマシ油、金属石鹸などのレオロジー特性調整剤；紫外線硬化性樹脂、酸素硬化性樹脂などの表面特性および／あるいは耐候性改良剤；顔料、染料などの着色剤；老化防止剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、難燃化剤などのような添加剤も任意に使用してもよい。本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空气中の湿分を吸収することにより硬化する1成分型として調製することも可能である。また、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体とその硬化触媒、エポキシ樹脂とその硬化剤あるいは硬化触媒をそれぞれ別に配合しておき、使用前に混合する多成分型として調整することも可能である。さらに架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体とエポキシ樹脂の硬化剤あるいは硬化触媒を主成分とするA液、エポキシ樹脂と架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の硬化触媒を主成分とするB液をそれぞれ別に配合しておき、使用前に混合する2成分型として調製することも可能である。取り扱いが容易で、施工時のミスも少ない1成分型がより好ましい。以下に本発明を実施例に基づき説明するが、下記実施例に限定されるものではない。

(合成例1)

末端にハロゲンを有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

50mlフラスコに臭化第一銅0.63g(4.4mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン0.76g(4.4mmol)、アセトニトリル5ml、2,5-ジブromoアジピン酸ジエチル1.6g(4.4mmol)、アクリル酸ブチル44.7g(349mmol)を仕込み、凍結脱気をおこなった後、窒素雰囲気下で70℃7時間反応させた。活性アルミナのカラムを通して銅触媒を除去精製することにより末端にBr基を有する重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で10700、分子量分布1.15であった。

末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

窒素雰囲気下、200mlフラスコに上記で得た末端にハロゲンを有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)35g、ペンテン酸カリウム2.2g(16.1mmol)、DMAc35mLを仕込み、70℃で4時間反応させた。反応混合液中の未反応のペンテン酸カリウムおよび生成した臭化カリウムを水抽出精製により除去し、末端にアルケニル基を有する重合体を得た。得られた重

合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で11300、分子量分布1.12であった。また¹H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりのアルケニル基の個数は1.82個であった。

末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

200mL耐圧反応管に上記で得た末端にアルケニル基を有する重合体15g、メチルジメトキシシラン1.8mL(14.5mmol)オルトギ酸メチル0.26mL(2.4mmol)、白金ビス(ジビニルテトラメチルジシロキサン) 10^{-4} mmolを仕込み、100℃で4時間反応させ、末端に架橋性シリル基を有する重合体を得た。得られた重合体の粘度は44Pa・sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で11900、分子量分布1.12であった。また¹H-NMR分析により重合体1分子あたりの架橋性ケイ素基の個数は1.46個であった。

(参考例1)

合成例1のポリマー硬化物の物性測定

合成例1で得た末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部に対し、ジブチルスズジアセチルアセトナート1重量部を混合し、型枠に流し込んで、減圧乾燥器を用いて室温で脱泡した。50℃で20時間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は95%であった。ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(200mm/min)ところ破断強度は0.26MPa、破断伸びは84%であった。

(比較合成例1)

架橋性ケイ素基含有モノマーを用いた架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

トルエン400g、アクリル酸ブチル385g、メタクリル酸メチルジメトキシシリルプロピル15g、アゾビスイソブチロニトリル6gを1Lフラスコ中で窒素バブリングしながら105℃で7時間重合した。トルエンを留去することにより架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)が得られた。この重合体の粘度は74Pa・sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により、8500、分子量分布は2.47であった。また¹H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりの平均の水酸基の個数は1.40個であった。

(比較参考例1)

比較合成例1のポリマー硬化物の物性測定

合成例1で得た末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部に対し、ジブチルスズジアセチルアセトナート1重量部を混合し、型枠に流し込んで、減圧乾燥器を用いて室温で脱泡した。50℃で20時間加熱硬化させ

ることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は78%であった。ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(200mm/min)ところ破断強度は0.14MPa、破断伸びは69%であった。

(比較合成例2)

水酸基末端ポリプロピレンオキサイドの合成

オートクレープにヘキサシアノコバルト酸亜鉛-グリウム錯体0.04g、ジプロピレングリコール2.0gのTHF溶液、プロピレンオキサイド9.6gを添加し、窒素雰囲気下、76℃で反応させた。その後プロピレンオキサイド145.2gを反応系に追加した。未反応モノマーと溶媒を回収、精製し、油状物150gを得た。生成物はGPC分析で単一ピークを示し、分子量分布(Mw/Mn)は1.14であった。またその水酸基価は、11.8mgKOH/gであった。

不飽和基末端ポリプロピレンオキサイドの合成

上記で得られた水酸基末端ポリプロピレンオキサイド120gにナトリウムメトキシドのメタノール溶液(28wt%)5.8g(30.2mmol)を加え、オートクレープ中で130℃で1時間反応させた後、減圧脱揮した。窒素雰囲気下に戻し、塩化アリル2.8g(36.2mmol)を添加し、2時間反応させた。この反応混合物をヘキサンに溶解し、ケイ酸アルミニウムで吸着処理した後ヘキサンを減圧留去することにより不飽和

基末端ポリプロピレンオキサイドを得た。

架橋性シリル基末端ポリプロピレンオキサイドの合成
上記の合成で得られた不飽和基末端ポリプロピレンオキサイド120gを耐圧ガラス製反応容器に仕込み、塩化白金酸のイソプロパノール溶液(25gの $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ を500gのイソプロパノールに溶解したもの)0.02gを添加後、30分攪拌した。メチルジメトキシシラン2.1g(20.2mmol)を滴下し90℃で2時間反応させた。減圧することにより揮発分を除去し、架橋性シリル基末端ポリプロピレンオキサイドを得た。この重合体の粘度は6Pa·sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により、17300、分子量分布は1.14であった。

(実施例1) 合成例1で得た末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)とエピコート828(ビスフェノールA型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ製)を重量比2:1および1:1で混合し遠心脱泡して泡を抜いた。静置7日後に混合液の様子を観察し、相溶性を判定した。結果を表1に示した。

(比較例1、2) 合成例1で得た重合体の代わりに比較合成例1および2で得た重合体を用いた他は実施例1と同様にして、相溶性の判定をおこなった。結果を表1にあわせて示した。

【0063】

【表1】

用いた重合体		実施例1	比較例1	比較例2
		合成例1	比較合成例1	比較合成例2
重合体:エピコート828	2:1	分離濁りなし	分離濁りなし	分離濁りなし
(重量比)	1:1	分離濁りなし	分離濁りなし	分離濁りあり

【0064】 実施例1および比較例1はいずれの系でもビニル系重合体とエポキシ樹脂は相溶していた一方で、比較例2のポリエーテル系重合体は2:1では相溶するものの1:1では2相に分離しており、ビニル系重合体とエポキシ樹脂の相溶性の高いことがわかる。

(実施例2) 合成例1で得たビニル系重合体100重量部に対し、エピコート828を50重量部、シラノール縮合触媒(＃918、三共有機製)2重量部、2,4,6-トリリス(ジメチルアミノメチル)フェノールを5重量部、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン2重量部、水1重量部を混合し、遠心脱泡後に平型型枠に混合液を流し込み室温で1日、50℃で3日養生し、硬化物のシートを作製した。硬化物

のシートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験をおこない30%伸長時応力(M30)測定した(200mm/min)。またA1050Pのアルミニウム試験片に塗布し、室温で3日50℃で4日養生した。JIS-K6850に基づき引っ張りせん断接着強さ試験をおこなった。結果を合わせて表2に示した。

(比較例3、4) 合成例1で得た重合体の代わりに比較合成例1および2で得た重合体を用いた他は実施例2と同様にして、物性を測定した。結果を合わせて表2に示した。

【0065】

【表2】

	実施例2	比較例3	比較例4
用いた重合体	合成例1	比較合成例1	比較合成例2
M30(MPa)	4.9	1.5	0.4
せん断強さ(MPa)	6.5	4.6	6.6

【0066】実施例2は高モジュラスでせん断強度も高いものである。比較例3の配合混合物は実施例2のものよりも高粘度であり、取扱いにくいものであった。また硬化物はモジュラスもせん断強度も低く、接着剤として不十分な物性であった。比較例4はせん断強度は十分であるがモジュラスが低いため、接着部での変形量が大きくなりすぎて不適切である。

(実施例3) 合成例1で得たビニル系重合体100重量部に対し、エビコート828を100重量部、シラノール縮合触媒(#918、三共有機製)2重量部、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールを10重量部、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプ

ロピルトリメトキシシラン2重量部、水1重量部を混合し、A1050Pのアルミニウム試験片に塗布し、室温で3日50℃で4日養生した。JIS K6850に基づき引っ張りせん断接着強さ試験をおこなった。結果を表3に示した。

(比較例5、6) 合成例1で得た重合体の代わりに比較合成例1および2で得た重合体を用いた他は実施例3と同様にして、物性を測定した。結果を合わせて表3に示した。

【0067】

【表3】

	実施例3	比較例5	比較例6
用いた重合体	合成例1	比較合成例1	比較合成例2
せん断強さ(MPa)	8.0	5.0	8.9

【0068】比較例5の配合混合物は実施例3のものよりも高粘度であり、取扱いにくいものであった。実施例3および比較例6は十分な強度を有していた。しかし比

較例6は比較例2で示したように相溶しない組成であるので、物性の安定的な発現という点から不適切である。比較例5の強度は不足していた。